

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256563

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/32	K A G	7242-4 J		
A 2 3 L 3/00	1 0 1 A			
C 0 8 K 5/19	K A Z	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-46947	(71)出願人	000115500 ラサ工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月8日	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(72)発明者	竹久 英治 東京都中央区京橋一丁目1番1号 ラサ工業株式会社内
		(72)発明者	葉山 正樹 東京都中央区京橋一丁目1番1号 ラサ工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 尾股 行雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性熱可塑性樹脂組成物および抗菌性成形物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、抗菌性を確実に示す熱可塑性樹脂成形物と、その成形材料となる樹脂組成物を提供する。

【構成】 任意の熱可塑性樹脂に、抗菌剤として、層状を成すリン酸塩例えばトリポリリン酸アルミニウムの層間に、抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオン、例えばベンザルコニウムイオン、セチルピリジニウムイオン等をインターカレートさせた物質を含有させる。熱可塑性樹脂は、中でもポリオレフィン系が好適。

【効果】 抗菌剤が樹脂の可塑化温度に安定な耐熱性を有するので、抗菌効果が高くしかも安全性の高い成形物、特に業務用、家庭用の食器、浴用品、食品包装フィルム等が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(A)と抗菌剤(B)とを含有してなる抗菌性熱可塑性樹脂組成物において、抗菌剤(B)として層状リン酸塩(C)に抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオン(D)をインターカレートせしめた抗菌性リン酸塩層間化合物を含有することを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 抗菌剤(B)において、層状リン酸塩(C)がトリポリリン酸アルミニウムである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 抗菌剤(B)において、第4級アンモニウムイオン(D)がベンザルコニウムイオンおよび/又はセチルピリジニウムイオンである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂(A)と抗菌剤(B)とを含有してなる抗菌性熱可塑性樹脂成形物において、抗菌剤(B)として層状リン酸塩(C)に抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオン(D)をインターカレートせしめた抗菌性リン酸塩層間化合物を含有することを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形物。

【請求項5】 抗菌剤(B)において、層状リン酸塩(C)がトリポリリン酸アルミニウムである請求項4記載の成形物。

【請求項6】 抗菌剤(B)において、第4級アンモニウムイオン(D)がベンザルコニウムイオンおよび/又はセチルピリジニウムイオンである請求項4記載の成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性を有する熱可塑性樹脂組成物およびこれを成形してなる抗菌性成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂に有機系防カビ剤や抗菌性ゼオライト等を含有させることにより、防カビ性や抗菌性の熱可塑性樹脂組成物を得ることは、特開昭51-151740号公報、特開昭59-133235号公報等に開示され、公知の事実となっている。

【0003】しかし、食品包装材やそれと同等の安全性の要求される分野、例えば食品が直接接触する台所用品、まな板、ザル、ボール等や口に入れる歯ブラシ等に使用する場合には、少なくとも次の様な条件を満たすことが望まれている。

【0004】1) 毒性や刺激性がなく、安全性の高いものであること、

2) 広範な細菌あるいは真菌に対して十分な抗菌力を有するものであり、効果に持続性があること、

3) 合成樹脂の成形温度に耐え、変色や分解を起こさないものであること、

4) 成形した成形物が光によって変色を起こさないもの

であること。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来、上記1)～4)の条件のすべてを十分に満足する熱可塑性樹脂組成物は存在しなかった。

【0006】例えば、抗菌性ゼオライトは安全性が高く、広い抗菌スペクトルを有するが、最小発育阻止濃度は比較的大きく、十分な抗菌力を有するとは言えない。又、濃度を高くすると光によって変色が起こり、商品価値を低下させる場合がある。

【0007】また、防腐剤として食品添加物に認められているパラオキシ安息香酸エステル類やプロピオン酸塩類は、安全性は高いものの、抗菌性については全く不十分である。

【0008】他に、のどの殺菌剤として使用される塩化セチルピリジニウムや塩化ベンザルコニウム等があり、これらは抗菌力や安全性は良好であるが、単独では樹脂の成形時の熱により分解するため、成形を必要とするものには使用できない。

【0009】更に、チアゾリルベンズイミダゾールやカーベンダジンの如き防カビ剤についても、その安全性は十分とは言えない。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、この様な状況に鑑み鋭意研究した結果、層状リン酸塩に抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオンをインターカレートせしめた抗菌性リン酸塩層間化合物を抗菌剤として含有させてなる熱可塑性樹脂組成物は、上記の様な欠点がないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明による抗菌性熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(A)と抗菌剤(B)とを含有してなる抗菌性熱可塑性樹脂組成物において、抗菌剤(B)として層状リン酸塩(C)に抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオン(D)をインターカレートせしめた抗菌性リン酸塩層間化合物を含有することを特徴とするものである。

【0012】さらに本発明による抗菌性熱可塑性樹脂成形物は、上記抗菌性熱可塑性樹脂組成物を所望形状に成形してなることを特徴とするものである。

【0013】本発明で用いる熱可塑性樹脂(A)としては、特に限定されるものではなく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー等が挙げられ、なかでもオレフィン系熱可塑性樹脂が好ましい。

【0014】本発明で抗菌剤(B)として用いる抗菌性リン酸塩層間化合物は、抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオンを層状リン酸塩にインターカレートせしめ

たことを特徴とする。

【0015】屑状リン酸塩としては、特に限定はないがリン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、リン酸チタンなどの3価又は4価金属のリン酸塩を単独もしくは2種以上を混合して使用するのが好ましい。なかでもトリポリリン酸アルミニウムが好ましい。

【0016】これらの抗菌剤(B)の熱可塑性樹脂組成物および成形物中への含有率は、特に制限はないが、通常0.1~20重量%、好ましくは、0.3~5重量%の範囲である。含有率が0.1重量%未満では抗菌効果が不十分であり、20重量%を超えても事実上効果は変わらず不経済である。

【0017】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、更に必要に応じて、各種の添加剤、例えば酸化防止剤、無機系充填剤、脂肪酸エステル系ワックス、ポリエチレンワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、有機顔料、無機顔料等を添加してもよい。

【0018】本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形に際しては、抗菌剤を1~50重量%配合してなる熱可塑性樹脂組成物を熔融混練した後、ペレット化したマスターバッチペレットを熱可塑性樹脂で希釈して用いると、作業性に優れる点で好ましい。

【0019】このマスターバッチペレットの製法としては、例えば抗菌剤(B)と担体樹脂であるポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、更に必要に応じてポリエチレンワックス、脂肪酸エステル系ワックス、金属石鹸などの如き分散剤を混合した後、担体樹脂の軟化点以上の温度にて熔融混練し、更にペレタイザー等によってペレットに賦型する方法等がある。尚、特に分散性を要求される場合には、あらかじめ抗菌剤(B)とポリエチレンワックス等の分散剤を加熱三本ロール等の混練機を用いて混練した後、用いると好ましい。

【0020】又、マスターバッチの代わりに抗菌剤(B)と亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属のステアリン酸塩の如き金属石鹸をヘンシエルミキサー等で混合することによりドライカラーを調製してもよい。このドライカラー100重量%中には抗菌剤(B)を通常5~80重量%含有させておく。

【0021】このようにして得られたマスターバッチペレット又はドライカラーは、熱可塑性樹脂と混合して、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の如き成形を行なうと、安全で抗菌性の高い成形物が得られる。

【0022】成形物の形態に特に制限はないが、家庭用あるいは業務用のキッチン用プラスチック製品、例えばザル、ボール、まな板、水切り、皿立て、タワシ受け、流しコーナー等、他に洗面台、コップ、歯ブラシ等への使用にも適している。

【0023】本発明における屑状リン酸塩に第4級アンモニウムイオンがインターカレートする反応は、リン酸

水素基のプロトンとのイオン交換反応と考えられる。本発明の抗菌性リン酸層間化合物の製造に当たっては、イオン交換法によりイオン交換可能なプロトンの一部あるいは全部を第4級アンモニウムイオンで置換すればよく、一般的なバッチ法あるいはカラム法などの方法により常温~高温で行える。

【0024】また、イオン交換可能なプロトンの一部あるいは全部を、Naイオンのようなアルカリ金属イオンやn-ブチルアンモニウムイオンのようなアルキルアンモニウムイオンであらかじめ置換してから使用すると、第4級アンモニウムイオンとのイオン交換がより効率的に行える場合がある。

【0025】以上のように、第4級アンモニウムイオンを屑状リン酸塩にイオン交換によりインターカレートした後、その固相を浮別、水洗し未反応の第4級アンモニウムイオンを除去した後乾燥することにより、第4級アンモニウムイオンをインターカレートした屑状リン酸塩、すなわち本発明の抗菌性リン酸層間化合物が得られる。

【0026】本発明における抗菌作用を有する第4級アンモニウムイオンは、窒素原子に4個の炭素原子が直結してなる1価の陽イオンであり、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジアルキルジメチルアンモニウムイオン、アルキルジメチルエチルアンモニウムイオン、アルキルジメチルベンジルアンモニウムイオン(ベンザルコニウムイオン:アルキル基C₈H₁₇~C₁₈H₃₇)、アルキルピリジニウムイオン、アルキルキノリウムイオン、アルキルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルp-(1,1,3,3-テトラメチルブチルフェノキシ)エチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。なかでも、抗菌性において好ましいのは、ベンザルコニウムイオンおよびセチルピリジニウムイオンである。

【0027】これらは通常、塩化物、臭化物、ヨウ化物などの第4級アンモニウム塩により供給される。

【0028】これらの第4級アンモニウムイオンは1種だけでなく数種を屑状リン酸塩にインターカレートさせてもよい。

【0029】

【実施例】次に、実施例によりこの発明を詳細に説明するが、本実施例は単に例示の為に記するものであり本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0030】参考例1(抗菌性リン酸層間化合物の調製法)

第4級アンモニウムイオンとしてアルキルベンジルジメチルアンモニウムイオン(アルキル基C₈H₁₇~C₁₈H₃₇)を、屑状リン酸塩としてγ型リン酸チタンをそれぞれ使用した。

【0031】γ型リン酸チタン10gを1%アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド(塩化ベンザル

コニウム) 水溶液500mlに入れ、室温で約5時間攪拌し、インターカレーションを行った。

【0032】次にこの固相を浮別、水栓後乾燥することにより、抗菌性リン酸塩層間化合物Aを得た。アルキルベンジルジメチルアンモニウムイオンの含有率は8.4%であった。

【0033】参考例2

層状リン酸塩としてα型リン酸ジルコニウムを使用したこと、攪拌の代わりとして超音波分散を採用したこと以外は参考例1と同様に行って抗菌性リン酸塩層間化合物Bを得た。アルキルベンジルジメチルアンモニウムイオンの含有率は9.3%であった。

【0034】参考例3

第4級アンモニウムイオンとしてセチルビリジニウムイオンをセチルビリジニウムクロライドにより供給したこと、80℃で1時間攪拌したこと以外は参考例1と同様に行って、抗菌性リン酸塩層間化合物Cを得た。セチルビリジニウムイオンの含有量は10.1%であった。

【0035】参考例4

第4級アンモニウムイオンとしてセチルトリメチルアンモニウムイオンをセチルトリメチルアンモニウムブロマイドにより供給したこと以外は参考例1と同様に行って、抗菌性リン酸塩層間化合物Dを得た。セチルトリメチルアンモニウムイオンの含有量は8.2%であった。

【0036】参考例5

第4級アンモニウム塩として塩化ベンザルコニウム(1%)およびn-ブチルアミン(0.5%)の水溶液500mlにトリポリリン酸アンモニウムの粉末10gを加え、約2時間攪拌させて第4級アンモニウムイオンをイオン交換により担持させた。次に固相を浮過、水栓して未反応の第4級アンモニウムイオンを除去した後、乾燥することにより、抗菌性リン酸アルミニウムEを得た。ベンザルコニウムイオンの含有量は25.0%であった。

【0037】ここでn-ブチルアミンは、第4級アンモニウムイオンをリン酸アルミニウムに担持する為の触媒として用いた。

【0038】参考例6

第4級アンモニウム塩としてセチルビリジニウムイオンをセチルビリジニウムクロライドにより供給した以外は参考例5と同様の方法で、抗菌性リン酸アルミニウムFを得た。セチルビリジニウムイオンの含有量は、24.5%であった。

【0039】実施例1

抗菌性リン酸塩層間化合物A 1重量部、サンワックス161p[三洋化成工業(株)製ポリエチレンワックス]1重量部およびF-171[昭和電工(株)製低密度ポリエチレン]8重量部をヘンシェルミキサーで混合*

*した後、温度170℃の押出機を用いて熔融混練後、ペレットに賦型し、抗菌性含有率10重量%のマスターバッチを得た。

【0040】次いでこのマスターバッチ2重量部とJ-109G[宇部興産(株)製ポリプロピレン]98重量部とを混合した後、230℃の射出成形機を用いて縦9cm×横5cm×厚さ5mmのテストプレートを作成した。

【0041】実施例2～6および比較例1～5

抗菌性リン酸塩層間化合物A 1重量部の代わりに表1に示す抗菌剤1重量部をそれぞれ用いた以外は実施例1同様にして抗菌剤含有率10重量%のマスターバッチを得た。

【0042】次いで、このマスターバッチと希釈樹脂とを抗菌剤の含有率が表1に示す含有率になる様に混合した後、実施例1と同様にしてテストプレートを作成した。

【0043】試験例

実施例1～6および比較例1～5で作成したテストプレートのそれぞれについて、下記の抗菌力試験およびかび抵抗性試験を実施した。

【0044】(抗菌力試験)テストプレート上に、細菌懸濁液(10⁶個/ml)1mlを滴下し、37℃で24時間培養後、生理食塩水で菌液を洗い出し、10mlになるように希釈した。この菌液1mlをミューラーヒントン培地に分散させ、37℃で24時間後、生存個体数を測定した。

【0045】尚、試験菌には次の細菌を使用した。

大腸菌(*Escherichia coli*)
黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)
緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)

【0046】(かび抵抗性試験)かび抵抗性評価試験は、日本工業規格「かび抵抗性試験方法」JIS Z-2911に準拠して行った。試験菌としては次の5種類を使用した。

アスペルギルス・ニゲル(*Aspergillus niger*)
ペニシリウム・シトリナム(*Penicillium citrinum*)
リゾプス・ストロニフェル(*Rhizopus stolonifer*)
クラドスポリウム・クラドスポリオイデス(*Cladosporium cladosporioides*)
ケトミウム・グロボスム(*Chaetomium globosum*)

【0047】これら5種類の混合胞子懸濁液を調製し、これを試料プレート(30×30mm)に対して0.5mlの割合でまきかけた後、温度28±2℃、湿度95～99%RHの培養試験器で4週間培養した。試験結果は表1に示す評価基準で評価した。

【0048】

表 1

菌 糸 の 発 育 かび抵抗性の表示
11/24/04, EAST Version: 2.0.1.4

(5)

特開平6-256563

7

8

試料又は試験片の接種した部分に菌糸の発育が認められない。

3

試料又は試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超えない。

2

試料又は試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の1/3を超える。

1

【0049】上記の抗菌力試験および抵抗性試験の結果を表2にまとめて示す。 * 【0050】

*

表 2

	抗 菌 剤	含有率 (重量%)	希釈樹脂	24時間後の生菌数 (個)			かび抵抗 性試験
				大腸菌	黄色ブドウ状 球菌	緑膿菌	
実施例 1	A: γ型リン酸チタン-ベンザルコニウム	2	PP*1)	<10	<10	2×10 ²	3
"	B: α型リン酸ジルコニウム-ベンザルコニウム	0.5	PE*2)	1×10 ³	1×10 ²	5×10 ³	3
"	C: γ型リン酸チタン-セチルピリジニウム	5	PP	<10	0	<10	3
"	D: γ型リン酸チタン-セチルトリメチルアルアンモニウム	5	PE	3×10 ²	5×10	2×10 ²	3
"	E: トリポリリン酸アルニミウム-ベンザルコニウム	5	PP	<10	0	<10	3
"	F: トリポリリン酸アルニミウム-セチルピリジニウム	2	PP	<10	0	1×10 ²	3
比較例 1	抗菌性ゼオライト	5	PP	<10	6×10 ²	5×10 ²	1
"	2) パラヒドロキシ安息香酸ブチル	2	PE	3×10 ⁴	9×10 ⁵	1×10 ⁶	2
"	3) 塩化セチルピリジニウム	2	PE	7×10 ⁵	8×10 ⁵	1×10 ⁶	1
"	4) 塩化ベンザルコニウム	2	PP	9×10 ⁴	2×10 ⁵	1×10 ⁶	2
"	5) な し	0	PP	1×10 ⁶	1×10 ⁶	1×10 ⁶	1

*1) PP: 宇都興産製ポリプロピレン J-109G

*2) PE: 昭和電工製低密度ポリエチレン F-171

【0051】

【発明の効果】本発明の抗菌性熱可塑性樹脂組成物は、広い抗菌スペクトルを有し、その抗菌力が強く、成形およびその後の使用において変色や変質等の品質の低下を*

*起こさないという効果を有する。また、これを成形して得られる本発明の抗菌性成形物は、安全性も高く、キッチン用品や歯ブラシやその他の家庭用プラスチック製品の衛生加工用として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 久玉 由香里
東京都中央区京橋一丁目1番1号 ラサ工
業株式会社内

(72)発明者 川西 博栄
東京都中央区京橋一丁目1番1号 ラサ工
業株式会社内
(72)発明者 広沢 拓身
大阪府吹田市南高浜町3-9-101

AT-NO: JP406256563A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06256563 A

TITLE: ANTIMICROBIAL THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND
ANTIMICROBIAL MOLDING

PUBN-DATE: September 13, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEHISA, EIJI

HAYAMA, MASAKI

HISATAMA, YUKARI

KAWANISHI, HIROYOSHI

HIROZAWA, TAKUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RASA IND LTD

N/A

DAINIPPON INK & CHEM INC

N/A

APPL-NO: JP05046947

APPL-DATE: March 8, 1993

INT-CL (IPC): Co8K003/32, A23L003/00 , Co8K005/19 , Co8L101/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition capable of surely manifesting antimicrobial properties and its resin composition to be a molding material.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises a substance prepared by intercalating quaternary ammonium ions, e.g. benzalkonium ions or cetylpyridinium ions having antimicrobial action as an antimicrobial agent in the spacing between layers of a phosphate forming a sheetlike shape, e.g. aluminum tripolyphosphate in optional thermoplastic resins. Among them, a polyolefinic resin is preferred as the thermoplastic resins. Since the antimicrobial agent has heat resistance stable to the plasticizing temperature of the resins, moldings having high antimicrobial effects and high safety, especially tableware, bathing articles, food packaging films, etc., for

business and household uses are obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio